

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-100447

(43)Date of publication of application : 07.04.2000

(51)Int.Cl. H01M 4/86
H01M 8/10

(21)Application number : 10-269580

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK
WATANABE MASAHIRO

(22)Date of filing : 24.09.1998

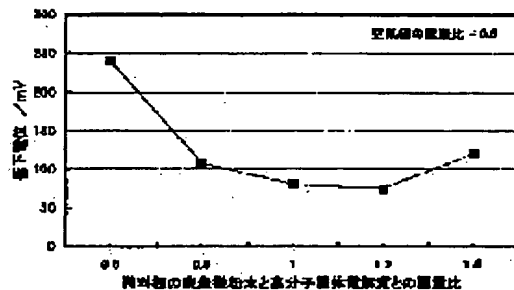
(72)Inventor : TADA TOMOYUKI
INOUE MASAHIKO

(54) FUEL CELL OF HIGH MOLECULE SOLID ELECTROLYTE TYPE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell of high mole cule solid electrolyte type with a fuel electrode which has an excellent carbon monoxide catalyst poisoning resistance characteristic and an air electrode which has an excellent drainage characteristic.

SOLUTION: This fuel cell is provided with a pair of electrodes which are formed by mixing a high molecule solid electrolyte with a catalyst in which a rare metal is held by carbon fine powder, and a high molecule solid electrolyte membrane which is held by the pair of electrodes. It is possible to improve a carbon monoxide catalyst poisoning resistance characteristic of a fuel electrode by making the weight ratio of the high molecule solid electrolyte to the carbon fine powder that construct the fuel electrode (high molecule solid electrolyte/ carbon fine powder) larger than the weight ratio of the high molecule solid electrolyte to the carbon fine powder that construct the air electrode (high molecule solid electrolyte/carbon fine powder). Under the constitution, it is possible to have excellent fuel and air electrodes which is excellent in a catalytic activity characteristic and a drain age characteristic by composing the fuel electrode of a catalyst in which the rare metal is held by the carbon fine powder whose surface area ratio is not less than 560 m²/g but less than 1270 m²/g, and composing the air electrode of the catalyst in which the rare metal is held by the carbon fine powder whose dibutyl phthalide oil absorption quantity is not less than 150cc/100g but less than 495cc/100g.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-100447

(P2000-100447A)

(43) 公開日 平成12年4月7日 (2000. 4. 7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I		テマコード (参考)
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86		T 5 H 0 1 8
8/10		8/10		5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-269580

(22) 出願日 平成10年9月24日 (1998. 9. 24)

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71) 出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(72) 発明者 多田 智之

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属

工業株式会社技術開発センター内

(74) 代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

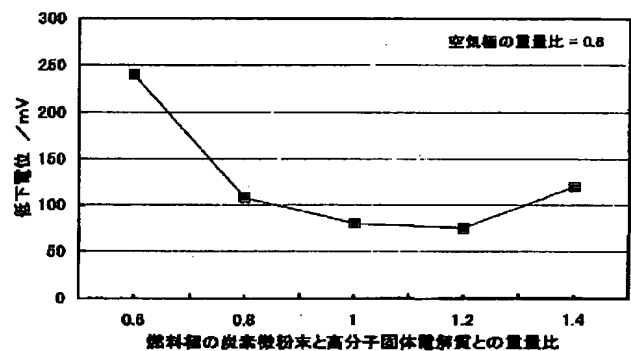
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【解決課題】 優れた耐一酸化炭素触媒被毒性を有する燃料極、及び、優れた排水性を有する空気極を備えた高分子固体電解質型燃料電池を得ること。

【解決手段】 高分子固体電解質と炭素微粉末に貴金属を担持させた触媒とを混合してなる一对の電極と、これら一对の電極により挟持された高分子固体電解質膜とを備えた高分子固体電解質型燃料電池において、燃料極を構成する高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比（高分子固体電解質／炭素微粉末）を空気極を構成する高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比（高分子固体電解質／炭素微粉末）よりも大きくすることで燃料極の耐一酸化炭素触媒被毒性を向上させることが可能となる。また、この構成において、燃料極を比表面積 $560 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1270 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の炭素微粉末に貴金属を担持させた触媒で構成し、空気極を DBP 吸油量 $150 \text{ cc}/100 \text{ g}$ 以上 $495 \text{ cc}/100 \text{ g}$ 未満の炭素微粉末に貴金属を担持させた触媒で構成することで、触媒活性に優れ、排水性に優れた電極を有する高分子固体電解質型燃料電池を得ることが可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素微粉末に貴金属を担持させた触媒と高分子固体電解質とを混合してなる一対の電極（燃料極、空気極）と、これら一対の電極により挟持された高分子固体電解質膜とを備えた高分子固体電解質型燃料電池において、燃料極を構成する高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比（高分子固体電解質重量／炭素微粉末重量）が、空気極を構成する高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比（高分子固体電解質重量／炭素微粉末重量）よりも大きいことを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 燃料極は、比表面積が $560\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1270\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の炭素微粉末に貴金属を担持させた触媒と高分子固体電解質とを混合したものである請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 空気極は、DBP吸油量が $150\text{ cc}/100\text{ g}$ 以上 $495\text{ cc}/100\text{ g}$ 未満の炭素微粉末に貴金属を担持させた触媒と高分子固体電解質とを混合したものである請求項1又は請求項2のいずれかに記載の高分子固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子固体電解質型燃料電池は、リン酸型燃料電池と比較してコンパクトで高い電流密度が取り出せることから、電気自動車や宇宙船用の電源として注目されている。

【0003】 高分子固体電解質型燃料電池は、燃料極（アノード）と空気極（カソード）とが高分子固体電解質膜を挟持する層構造を有する。また、これら燃料極及び空気極は、貴金属が担持された触媒と高分子固体電解質との混合体よりなる。

【0004】 この高分子固体電解質型燃料電池の各電極における反応としては、まず、燃料極では燃料として水素ガスが供給され、この水素ガスは電極中の細孔を通過して触媒に達し、触媒の酸化作用により水素イオンとなり電子を放出する。そして、水素イオンは電極中の高分子固体電解質及び両電極に挟持された高分子固体電解質膜を通じて空気極に達する。ところで、この燃料極へ供給される水素としては、近年、メタノール等の液体燃料を改質して得られる水素が有望視されている。ところが、この改質ガス中には微量の一酸化炭素が含まれていることから、この一酸化炭素による触媒被毒が問題視されている。そこで、燃料極に要求される特性としては、耐一酸化炭素触媒被毒性に優れていることが要求される。

【0005】 一方、空気極においては燃料として空気又は酸素ガスが供給される。そして、燃料極で生じた電子

が燃料極中の触媒担体及び外部回路を通じて空気極に流れ込み、この電子と空気極中の細孔を通過して触媒に達した酸素及び水素イオンとが反応して水が発生する。しかし、この水が長時間空気極中に残留することは、電極反応の促進の妨げになる。従って、空気極においては電極反応により生じた水を効率よく排出する必要がある。

【0006】 このように燃料電池においては、燃料極では耐一酸化炭素触媒被毒性が要求され、空気極では排水性が要求されることとなり各電極に要求される性質が異なる。しかしながら、従来の研究例は、電極を構成する触媒の担持金属を最適化する技術、又は、貴金属の担持方法の改善する技術により燃料電池特性を向上させる技術が主である。そして、電極の構成を複合的に検討し、所要の特性を具備した電極を有する燃料電池とする研究例は少ないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、以上のような種々の要求が満たされた触媒電極を備えた高分子固体電解質型燃料電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 かかる目的を達成するため、本発明者らは電極を構成する触媒と高分子固体電解質との混合率について試行の結果、請求項1記載のように燃料極を構成する高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比を空気極を構成する高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比よりも大きくすることにより、課題を解決することができるを見出した。

【0009】 本発明は発明者による従来技術の再検討の結果、見出されたものである。即ち、電極中の高分子固体電解質量が増大すると、電極のガス拡散性が低下することは一般に知られている。これは電極中の高分子固体電解質が増加することで電極中の細孔の細孔量、特にその細孔径が減少するためである。そこで、従来の高分子固体電解質型燃料電池においては、ガス拡散性を損なわない範囲で高分子固体電解質の添加量の最適値を空気極について決定し、燃料極の高分子固体電解質と炭素微粉末の重量比は空気極のそれと同等とするのが適当とされている。

【0010】 これに対し、本発明者は水素分子の大きさと一酸化炭素分子の大きさとの違いに着目した。そして、電極中の高分子固体電解質量を意図的に増加させて電極中の細孔径を減少させることで、電極中の水素と一酸化炭素の拡散速度に差異を生じさせて一酸化炭素の拡散を抑制すれば、燃料極が一酸化炭素の影響を受け難くなるとの考えに達したのである。即ち、本発明は、燃料極中の高分子固体電解質の重量比を大きくすることで、燃料極の耐一酸化炭素触媒被毒性を向上させ、燃料電池特性の向上を図るものである。

【0011】 また、本発明のように燃料極中の高分子固体電解質との比率を増大させた場合、電極反応により生

じた水素イオンの伝導率が向上する。そして、この作用によっても優れた特性を有する燃料電池とすることができ

【0012】以上のように、本発明は燃料電池の電極の構成に改良を加えることで従来の燃料電池に優れた耐一酸化触媒被毒特性を付与するものであるが、本発明者らは更に、この電極を構成する担持触媒の担体と電池性能の関係についても検討を行い、請求項1記載の発明の効果と相乗して、より高性能な燃料電池が得られる技術を見出した。これが請求項2及び請求項3に記載の発明である。

【0013】請求項2記載の発明は、燃料極が比表面積 $560\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1270\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の炭素微粉末に貴金属を担持させた触媒からなる請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池である。ここで、比表面積とは担体粉末の単位重量あたりの表面積をいい、比表面積が大きい炭素微粉末を担体として用いると、貴金属粒子がより高い状態で分散することができる。しかしながら、比表面積が過大となると担持された貴金属が有効に電極反応に寄与せず、触媒利用率が低下することとなる。即ち、比表面積を請求項2に記載した範囲とすることで、触媒単位質量あたりの活性を向上させる一方、触媒の利用効率を確保することができる。そして、この炭素微粉末を担体とした担持触媒を燃料極に適用することで、高い活性を有する電極を得ることができるのである。

【0014】また、請求項3記載の発明は、空気極がDBP吸油量 $150\text{ cc}/100\text{ g}$ 以上 $495\text{ cc}/100\text{ g}$ 未満の炭素微粉末に貴金属を担持させた触媒からなる請求項1又は請求項2記載の高分子固体電解質型燃料電池である。ここで、DBP吸油量とは、単位質量(100 g)の炭素微粉末担体に油(フタル酸ジブチル)を浸み込ませたとき、この担体が吸収する油の量を示す値である。このDBP吸油量は、炭素微粉末内の空間の大きさと関連がありこの値が大きいと電極のガス拡散性を大きくすることが可能となる。また、このようなDBP吸油量の大きい担体を用いた触媒を空気極に適用した場合、空気極で生じる水を効率よく排出することができる。しかしながら、DBP吸油量が過大となると触媒としたときの触媒利用率が低下するという難点がある。従って、DBP吸油量は請求項3記載の通り、 $150\text{ cc}/100\text{ g}$ 以上 $495\text{ cc}/100\text{ g}$ 未満とするのが好ましい。

【0015】以上のように、本発明は電極の構成の改良と触媒の担体の改良とを行うことから構成されるものである。そして、本発明により、耐一酸化炭素触媒被毒性に優れ、かつ、発生した水を高効率で排出する優れた高分子固体電解質型燃料電池を得ることができるのである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好適な実施例を比

較例と共に示す。

【0017】[空気極の製造]: 2.2% の白金を含有するジニトロジアミン白金硝酸溶液 4500 g にDBP吸油量 $150\text{ cc}/100\text{ g}$ 以上 $495\text{ cc}/100\text{ g}$ 未満である炭素微粉末(商品名: Vulcan XC72)を 100 g 混合させ攪拌した後、還元剤として 98% エタノール 550 ml 添加した。この溶液を沸点(約 95°C)で6時間、攪拌、反応させた。その後ろ過、乾燥し、白金担持量 50% の電極触媒を製造した。

【0018】そして、この電極触媒を高分子固体電解質分散液(ナフィオン 5% 溶液)に浸漬し、超音波によって分散させてペーストとした。このときの高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比は 0.8 である。そして、このペーストをポリテトラフルオロエチレン(PTFE)で撥水化处理したカーボンペーパー上に展開させて、プレス後乾燥させて焼成して電極(空気極)とした。

【0019】[燃料極の製造]: 1.5% の白金を含有するジニトロジアミン白金硝酸溶液 4500 g に比表面積 $560\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 1270 m^2 未満の炭素微粉末(商品名: ケッチェンブラックEC)を 100 g 混合させ攪拌後、還元剤として 98% エタノール 550 ml 添加した。この溶液を沸点(約 95°C)で6時間、攪拌、混合し、白金を炭素微粉末に担持させた。

【0020】次に、 8.232% のルテニウムを含有する塩化ルテニウム溶液 35.96 g (ルテニウム: 2.96 g)に水 710 ml を添加し、混合、攪拌した後、上記白金触媒 9.5 g (白金: 3.8 g)を浸漬させた。さらに 95% エタノール 65 ml を添加し、この混合溶液を沸点(約 95°C)で6時間、攪拌反応させてルテニウムを担持させた。反応終了後、ろ過、洗浄して 60°C で乾燥させた。そして、 50% 水素ガス(窒素バランス)中で、 $0.5\sim 1$ 時間 900°C に保持して熱処理をして触媒を得た(白金とルテニウムの担持量 54%)。

【0021】そして、この電極触媒を空気極と同様の製造手順にて高分子固体電解質分散液に浸漬し、分散させてペーストとし、撥水化处理後カーボンペーパー上に展開させて、プレス後乾燥、焼成して電極とした。尚、このときの高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比は、空気極の重量比より大きい 1.2 となるようにした。

【0022】[燃料電池の製造]: 上記の製造方法で製造した空気極及び燃料極で高分子固体電解質膜(商品名: ナフィオン112)を挟んで燃料電池を製造した。

【0023】上記製造方法により製造した燃料電池について、燃料ガスを 100% 水素とし、作動温度 70°C で作動させたときのセル電位を測定したところ、電流密度 $500\text{ mA}/\text{cm}^2$ で 560 mV であった。そして、この電位測定中に、燃料ガスから一酸化炭素混合ガス(75% 水素+ 25% 二酸化炭素+ 100 ppm 一酸化炭素)に切り替えたときのセル電位を測定したところ、 75 mV のセル電位の落ち込み(低下電位)が見られた。

【0024】これに対し、燃料極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比が空気極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比と等しい従来の燃料電池（重量比は共に0.8）について、作動温度70℃で作動させたところ、電流密度500mA/cm²でセル電位550mVであったが、燃料ガスを一酸化炭素混合ガスに切り替えたときの低下電位は110mVであった。

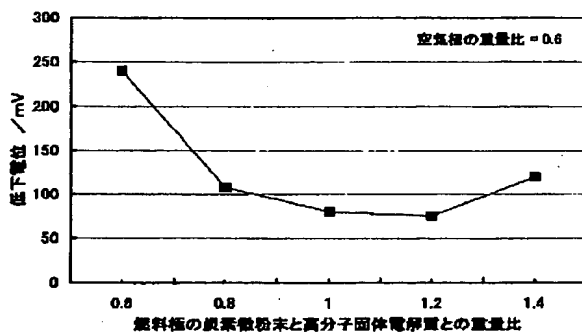
【0025】この結果、本発明にかかる燃料電池は、従来の燃料電池と比較したとき、燃料ガスを切替えたときの低下電位、即ち、燃料ガス中の一酸化炭素による影響が小さく、優れた耐一酸化炭素触媒被毒性を示すことがわかった。

【0026】本発明に係る燃料電池の性能をより明確にするため、本発明者は両電極の高分子固体電解質と炭素微粉末の重量比を変化させたときの性能比較を行った。

【0027】まず、空気極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比を0.6に固定して、燃料極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比を変化させた燃料電池を作製し、これらに燃料ガスとして100%水素を供給して電流密度500mA/cm²におけるセル電位を測定した後、燃料ガスを一酸化炭素混合ガスに切り替えたときのセル電位の落ち込みを測定した。その結果を図1に示す。

【0028】図1から、燃料極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比が空気極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比と等しい従来の燃料電池（重量比=0.6）に対して、燃料極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比を空気極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比よりも大きくすることにより、燃料ガスを一酸化炭素混合ガスに切替えたときの低下電位は小さくなり、電池特性が向上することがわかった。

【図1】



【0029】次に、燃料極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比を1.0に固定して、空気極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比を変化させた燃料電池を作製し、これらの電流密度500mA/cm²におけるシングルセル電位の値を測定した。その結果を図2に示す。

【0030】図2から、燃料極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比が空気極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比と等しい従来の燃料電池（重量比=1.0）に対して、空気極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比を燃料極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比よりも小さくすることにより、電位値の増大がみられ、電池特性が向上することがわかった。

【0031】

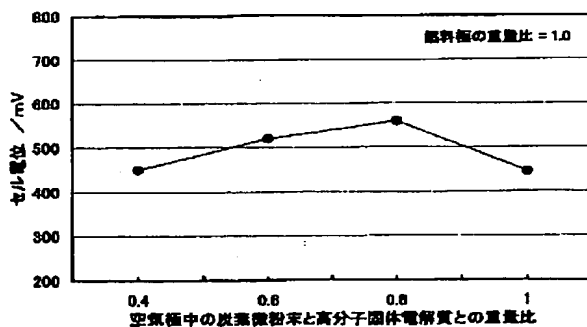
【発明の効果】本発明によれば、まず、燃料極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比を空気極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比よりも大きくすることで、耐一酸化炭素触媒被毒に優れた燃料極を有する燃料電池を得ることができる。更に、比表面積及びDBP吸油量について一定の値を有する担体を用いた担持触媒で電極を構成させることで、触媒活性に優れ、排水性に優れた電極を有する燃料電池を得ることができる。そして、これらの組み合わせにより優れた燃料電池特性を示す高分子固体電解質型燃料電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】燃料極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比を変化させたときの燃料電池の低下電位値を示すグラフ。

【図2】空気極の高分子固体電解質と炭素微粉末との重量比を変化させたときの燃料電池のセル電位値を示すグラフ。

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 昌彦

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB12 CC06 DD08
EE03 EE05 EE19 HH00 HH02
5H026 AA06 BB08 EE02 EE05 HH00
HH02